

УДК 541.124.16

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. БОЛДЫРЕВ, В. Р. РЕГЕЛЬ, О. Ф. ПОЗДНЯКОВ,
Ф. Х. УРАКАЕВ, Б. Я. БЫЛЬСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ РАЗРУШЕНИИ КРИСТАЛЛОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

(Представлено академиком С. Н. Журковым 12 XII 1974)

Вопрос о природе химических реакций в неорганических твердых телах при механическом деформировании и разрушении, несмотря на его важность в теоретической и прикладной механохимии, до сих пор остается мало изученным. Представления о механическом разрушении твердых тел как термофлуктуационном процессе распада межатомных связей, развиваемые в работах ⁽¹⁾, получили экспериментальное подтверждение главным образом на полимерах. Для этого класса веществ в настоящее время изучены механохимические реакции, развивающиеся под нагрузкой. Для неорганических же кристаллов подобные исследования немногочисленны. Одним из авторов ⁽²⁾ было высказано предположение, согласно которому при разрушении кристаллов механохимические реакции являются результатом неравновесных состояний в вершине трещины, которые можно рассматривать как высокоэнергетические колебательно-возбужденные состояния приповерхностных частиц. Наличие таких состояний может приводить к химическим превращениям, которые обычно не реализуются, когда доминируют равновесные процессы, например при термическом разложении.

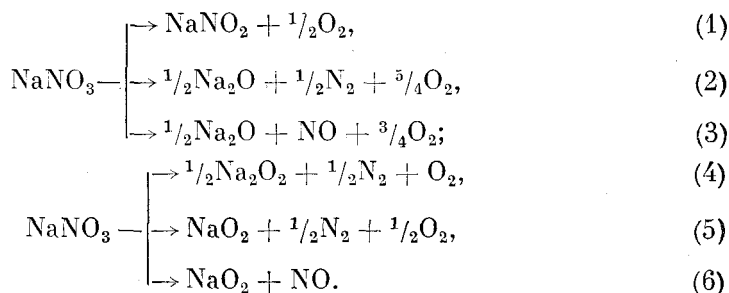
Если такое предположение окажется справедливым, то подобные особенности механохимических реакций необходимо учитывать при развитии представлений о кинетике разрушения твердых тел. Этим объясняется интерес к исследованиям данного направления для физиков, изучающих природу процесса разрушения.

Целью настоящей работы было получить экспериментальные данные, которые бы позволили дать ответ о наличии или, наоборот, об отсутствии неравновесных высокоэнергетических возбужденных состояний при механическом разрушении ионных кристаллов.

Для решения поставленной задачи мы воспользовались методом динамической масс-спектрометрии. Как известно, метод динамической масс-спектрометрии был успешно применен для изучения механохимических реакций в неорганических ⁽³⁾ и полимерных ⁽⁴⁾ системах. В наших опытах по изучению механохимических процессов в неорганических веществах было обращено особое внимание на выбор объектов исследования. В качестве таких объектов были взяты кристаллы нитратов и галогенатов щелочных металлов.

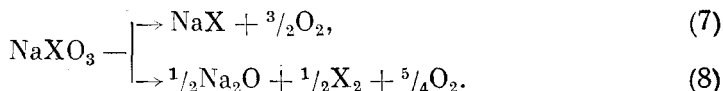
Известно, что при различных способах инициирования реакции в этих кристаллах за счет протекания параллельных процессов могут образовываться либо различные газообразные продукты, либо существенно отличающиеся количественные соотношения между ними.

Для нитратов, в частности для нитрата натрия, имеется несколько возможных путей распада:



Первая из этих реакций обычно реализуется в интервале температур 300–500°С^(5, 6). Реакция (2) реализуется выше 500°⁽⁶⁾, а реакция (3) возможна лишь при температурах выше 700°⁽⁷⁾. Есть основания предполагать^(6, 8), что «высокотемпературные» стадии разложения нитрата натрия протекают с промежуточным образованием перекисных соединений натрия по реакциям типа (4), (5) и (6).

Для галогенатов NaClO₃ и NaBrO₃ также возможны два параллельных механизма распада:



При термоллизе броматов и хлоратов обычно реализуется первая из этих реакций — (7). Для протекания реакции по второму механизму — (8) требуются очень «жесткие» условия (реакция становится выгодной термодинамически лишь при температурах порядка нескольких тысяч градусов), и поэтому при обычном термоллизе этот путь распада галогенатов не наблюдается.

В наших опытах исследуемые вещества в виде монокристаллов помещались в контейнер, расположенный вблизи источника масс-анализатора⁽⁴⁾. Раскалывание монокристаллов производилось острым металлическим клином. Вакуум в приборе перед измерением был 5·10⁻⁷ тор, а чувствительность прибора к потоку газа составляла 10¹² молекул/сек на 1 мм шкалы. Конструкция контейнера позволяла проводить предварительное обезгаживание кристаллов.

Опыты показали, что при раскалывании монокристаллов нитратов действительно выделяются газообразные продукты. По своему составу эти продукты могут быть разделены на две группы.

1. Летучие продукты, присутствующие в монокристалле в виде примесей на макродефектах, включениях, границах раздела блоков и затем десорбирующихся. К таким газообразным примесям относятся H₂O, CO₂ и CO, что согласуется с результатами работы⁽⁹⁾.

2. Ко второй группе относятся O₂, NO, N₂, O и N, которые являются продуктами механохимических реакций (см. рис. 1).

Предварительный анализ кинетических кривых показывает, что выделение различных летучих продуктов во времени происходит различно, образуя несколько максимумов по интенсивности. Такой характер кривых может быть объяснен тем, что на различных стадиях формирования и роста трещин протекают реакции по различным механизмам. Это проявляется в различии выделяющихся газообразных продуктов. В начальный момент скорость движения трещины невелика и процесс распада идет преимущественно по схеме (1)–(2), соответствующей низкотемпературному механизму распада. Основным продуктом распада в этом случае является кислород.

По мере ускорения движения трещины происходит аккумулятивное энергии, что приводит к повышению температуры в ее вершине, и механизм распада начинает соответствовать высокотемпературным стадиям (4) — (6), при которых выделяется окись азота и азот.

Аналогичная ситуация имеет место и при разрушении монокристаллов хлората и бромата натрия.

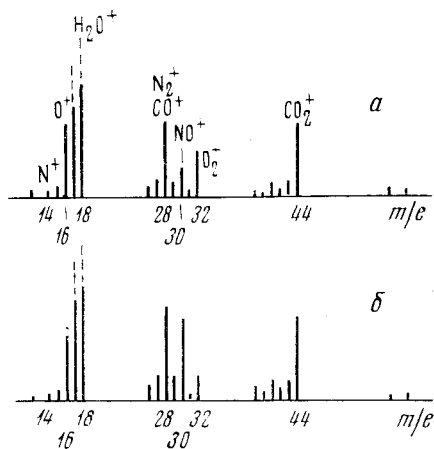


Рис. 1. Масс-спектры летучих продуктов, образующихся в процессе раскалывания кристалла NaNO_3 (кадры *a* и *б* следуют с интервалом $\sim 0,5$ сек.)

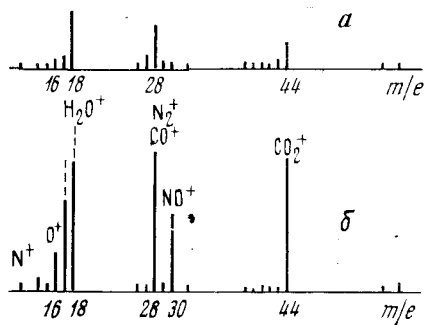
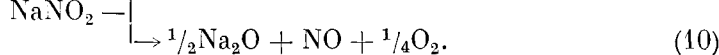
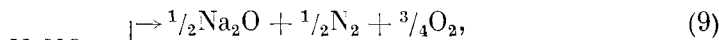
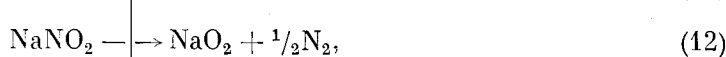
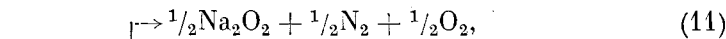


Рис. 2. Масс-спектр остаточных газов перед моментом раскалывания (*a*) и масс-спектр летучих продуктов, образующихся при раскалывании кристалла NaNO_2 (*б*)

Были проведены также опыты по раскалыванию кристаллов нитрита натрия. При термоллизе нитритов, как это было показано в работах (6, 8), могут протекать следующие реакции:



Реакция (9) является термодинамически более выгодной и протекает в основном при термоллизе. Термораспад нитрита натрия протекает с промежуточным образованием перекисных соединений натрия (6, 8) по реакциям



При механическом разрушении кристаллов нитрита кислорода не обнаруживается вообще, а регистрируется главным образом NO и N_2 (см. рис. 2). Это означает, что при механическом разрушении реализуются реакции типа (12) и (13).

Таким образом, основным результатом работы следует считать масс-спектрометрическое обнаружение при механическом раскалывании кристаллов летучих продуктов их распада. При этом оказалось, что состав летучих продуктов соответствует высокотемпературным реакциям термического распада.

Дальнейшие исследования в этом направлении позволят, во-первых, более детально проанализировать механизм и кинетику высокотемпературных механохимических реакций, во-вторых,— рассмотреть вопрос о роли этих реакций в процессе роста и развития трещин в неорганических веществах, т. е. выяснить их значение для развития процессов механического разрушения и деформирования твердых тел.

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
10 X 1974

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Академии наук СССР
Ленинград

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Журков, Неорганические материалы, № 3, 1767 (1967); С. Н. Журков, Вестн. АН СССР, № 3, 36 (1968); В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, УФН, т. 106, в. 2, 193 (1972). ² В. В. Болдырев, Кинетика и катализ, т. 13, 1411 (1972). ³ P. J. Fox, J. Solid State Chem., v. 2, 491 (1970); P. J. Fox, J. Solia-Ruiz, Proc. Roy. Soc. A, v. 317, 79 (1970). ⁴ В. Р. Регель, О. Ф. Поздняков и др., Матер. I Всесоюзн. конфер. по масс-спектрометрии, Л., 1972, стр. 198. ⁵ Е. А. Бордюшкова, П. И. Проценко, Л. Н. Венеровская, ЖНХ, т. 40, 1438 (1967). ⁶ E. S. Freeman, J. Phys. Chem., v. 60, 1487 (1956). ⁷ R. Bartos, J. L. Margrave, J. Phys. Chem., v. 60, 256 (1956). ⁸ B. D. Bond, P. W. M. Jacobs, J. Chem. Soc. A, 1966, 1265. ⁹ T. A. Vanderslice, N. R. Whetten, J. Chem. Phys., v. 37, 535 (1962).